...led. Polyolefin
(2pp)

...2000181106-A
...ich the charge
...ration film and
...tive.
...351074
...5047
...generating layer
...base in this order,
...ration film and the
...at least a charge
...ed on a conductive
... phthalocyanine
... method of the
...ation film is treated
...and the water, and
...he aromatic organic
...azone derivative is
...printer, a facsimile

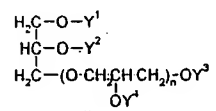
...JP 2000186109-A
... wider molecular
...uced gel content
...mprises polymerizing
...ety containing Mg, Ti,
...ounds, and (C) organo
...is an organo silicon
...mpound having no N-Si

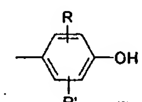
Use: For producing polypropylene.
Advantage: Polypropylene having a higher steric regularity, a wider molecular weight distribution, an improved moldability, and a reduced gel content can be obtained. (15pp Dwg.No.0/1)
C2000-173398

★ASAE E12 2000-581802/55 ★JP 2000192066-A
Lubricating composition, retaining high lubricity even when deteriorated after long use
ASAHI DENKA KOGYO KK 1998.12.24 1998JP-366986
H07 (2000.07.11) C10M 141/10, C10M 125/10, 129/10, 129/74, 129/76, 133/06, 133/12, 135/18, 137/10, 141/08, (C10N 10:04), 10:12, 30:06, 30:10, 40:25
Novelty: A lubricating composition contains an organic molybdenum compound and a specified glycerol derivative in a lubricating base material.
Detailed Description: A lubricating composition contains
(A) an organic molybdenum compound(s); and
(B) one or more of glycerol derivatives of formula (I) in a lubricating base material.

Y^1-Y^4 = H, hydrocarbon or oxygen-containing hydrocarbon;
n = 0, 1;
At least one of Y^1 to Y^4 contains a group of formula (II):

R, R' = hydrocarbon.
Use: Typically used in cars.
Advantage: Thought containing organic molybdenum compounds, the composition has excellent lubricity. It retains high antioxidant stability, friction-reducing performance and wear resistance even when deteriorated after long use. (12pp)
C2000-173549


(I)


(II)

★NICV E12 2000-582044/55 ★JP 2000219968-A
Liquid raw material for copper-chemical vapor deposition process, contains copper(hexafluoroacetylacetonate)(trimethylvinylsilyl), trimethlyvinylsilane and hexafluoroacetylacetone dihydrate
NICHIDEN ANELVA KK 1998.11.27 1998JP-353911
L03 M13 U11 (2000.08.08) C23C 16/18, H01L 21/285
1999.01.21 1999JP-013095
Novelty: Liquid raw material copper(hexafluoroacetylacetonate)(trimethylvinylsilyl) [Cu(hfac)(tmvs)] (21) contains 1-10 wt% of trimethlyvinylsilane (tmvs) and 0.1-0.01 wt% of hexafluoroacetylacetone dihydrate (Hhfac.$2H_2O$). The raw material is vaporized and introduced in a reaction chamber (11), to form a copper film by chemical vapor deposition (CVD) on a hot substrate (12) configured in the reaction chamber.
Detailed Description: An INDEPENDENT CLAIM is also included for Cu-CVD apparatus.
Use: For CVD process used in manufacture of large scale integrated circuit (LSI), liquid crystal display (LCD), etc.
Advantage: Cu film of high quality is formed, efficiently without creating any micro voids. The film contamination can be reduced. The Cu film with low specific resistance can be formed at low temperatures.
Description of Drawing(s): The figure shows block diagram of Cu-CVD apparatus.
Reaction chamber 11
Substrate 12
Liquid raw material 21

Detailed Description: Saturated thermoplastic elastomers are produced by copolymerisation of (1) a lower α-olefin monomer system to give a substantially amorphous backbone and (2) a comonomer of the general formula (I):

R' = the remnant of an organolithium initiator;
R = a polymerised arene unit;
R = alkyl;
x and n = integers sufficient to provide a molecular weight of 500 to 30000.
Use: For use as saturated thermoplastic elastomers. (2pp)
C2000-174333

★URSI= E12 2000-585587/55 ★RU 2143500-C1
Corrosion inhibitor for antifreezes
UR-SIN STOCK CO 1998.03.27 1998RU-106309
G04 M14 (E34) (1999.12.27) C23F 11/08, C09K 5/00
Novelty: Corrosion inhibitor contains, wt.%: trihydrate dipotassium phosphate, 2.5-3.5; sodium carbonate, 0.50-0.60; salt of alkali metal of 2- mercaptobenzothiazole, 0.25-0.35; trilon B, 0.17-0.25; decahydrate sodium tetraborate, 6.5-8.5; water, 14.0-15.0; ethylene glycol.
Use: Chemical technology; applicable in cooling system of internal combustion engines, in capacity of heat carrier in heat-exchange apparatuses.
Advantage: Higher protective properties for all engine structural materials with preserved resistance to hard water and ecologically safe in its application. 3 tbl, 15 ex (0pp)
C2000-174368

★ABAS= E12 2000-585714/55 ★RU 2146259-C1
Method of preparing 2-alkyl-1,4-bis(diethyl aluminum)butanes
AS BASHKORTOSTAN PETROCHEM & CATALYSIS
1998.02.12 1998RU-102505
A60 (2000.03.10) C07F 5/06
Novelty: Described is method of preparing new 2-alkyl-1,4-bis(diethyl aluminum)butanes of formula: where:
R is H-C_6H_9, H-C_6H_{13}, CH_2SiMe_3.
Method comprises reacting diethyl aluminum chloride and metallic magnesium with mixture of α-olefin and dichloroethane at molar ratio of (20-24):(24-28):10:(10-14) in the presence of zirconocene dichloride catalyst. Reaction is carried out in argon atmosphere under normal conditions for 8-12 hours. Solvent is tetrahydrofuran.
Use: Polymerization and oligomerization of olefin and diene hydrocarbons, and also organometallic and fine organic synthesis.
Advantage: High regioselectivity of individual 2-alkyl-1,4- bis(diethyl aluminum) butanes of formula I. (0pp)
C2000-174476

★HETO E12 2000-585715/55 ★RU 2146260-C1
Polyfluorinated metal diiminates as precursors for metallization of various solid surfaces and for making metallic mirrors
AS RUSSIA HETEROORGANIC CPDS INST 1998.11.04 1998RU-120029
M13 (2000.03.10) C07F 15/02, C07F 1/08, 3/06, 15/04, 15/06
Novelty: Polyfluorinated metal diiminates (I) are new.
Detailed Description: Polyfluorinated metal diiminates of formula (I) are new:

R_f = CF_3, C_2F_5 and C_4F_9;
M = Fe(III), Co(II), Ni, Cu or Zn; and
n = 2 or 3.
When R_f is CF_3 M is not Co(II), Ni, Cu or Zn.
Use: Chemical industry.
Advantage: The new compounds have improved higher stability good solubility practically in all organic solvents. (0pp)
C2000-174477

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）	(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）	(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】特開２０００－２１９９６８（Ｐ２０００－２１９９６８Ａ）	(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 219968(P2000 - 219968A)
(43)【公開日】平成１２年８月８日（２０００．８．８）	(43) [Publication Date of Unexamined Application] 2000 August 8 day (2000.8.8)
(54)【発明の名称】Ｃｕ－ＣＶＤプロセス用原料とＣｕ－ＣＶＤ装置	(54) [Title of Invention] STARTING MATERIAL FOR CU - CVD PROCESS CU - CVD EQUIPMENT
(51)【国際特許分類第７版】	(51) [International Patent Classification 7th Edition]
C23C 16/18	C23C 16/18
H01L 21/285	H01L 21/285
【ＦＩ】	[FI]
C23C 16/18	C23C 16/18
H01L 21/285 C	H01L 21/285 C
【審査請求】未請求	[Request for Examination] Examination not requested
【請求項の数】３	[Number of Claims] 3
【出願形態】ＯＬ	[Form of Application] OL
【全頁数】７	[Number of Pages in Document] 7
(21)【出願番号】特願平１１－１３０９５	(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 11 - 13095
(22)【出願日】平成１１年１月２１日（１９９９．１．２１）	(22) [Application Date] 1999 January 2 1 day (1999.1.21)
(31)【優先権主張番号】特願平１０－３５３９１１	(31) [Priority Application Number] Japan Patent Application Hei 10 - 353911
(32)【優先日】平成１０年１１月２７日（１９９８．１１．２７）	(32) [Priority Date] 1998 November 27 day (1998.11.27)
(33)【優先権主張国】日本（ＪＰ）	(33) [Priority Country] Japan (JP)
(71)【出願人】	(71) [Applicant]
【識別番号】０００２２７２９４	[Applicant Code] 000227294

【氏名又は名称】アネルバ株式会社

[Name] ANELVA KK

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号

[Address] Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】小林　明子

[Name] Kobayashi　Akiko

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number　Anelva KK

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】小出　知昭

[Name] Koide　Tomoaki

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number　Anelva KK

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】張　敏娟

[Name]　Satoshi Hari 娟

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number　Anelva KK

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】関口　敦

[Name] Sekiguchi　Atsushi

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number　Anelva KK

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】岡田　修

[Name] Okada　learning/repairing

【住所又は居所】東京都府中市四谷５丁目８番１号　アネルバ株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Fuchu City Yotsuya 5-Chome 8 turn 1 number　Anelva KK

(74)【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【識別番号】１０００９４０２０

[Applicant Code] 100094020

【弁理士】

[Patent Attorney]

【氏名又は名称】田宮　寛祉

[Name] MINORU TAMIYA　HIROSHI

【テーマコード（参考）】4K0304M104

[Theme Code (Reference)] 4K0304M104

【Ｆターム（参考）】4K030 AA11 AA16 BA01 EA01 JA06

(57)【要約】

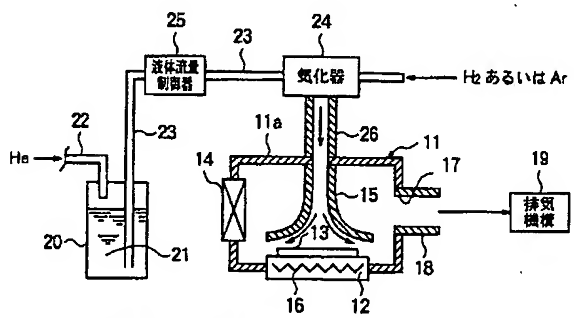
(57) [Abstract]

【課題】Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルを原料としてＣＶＤ法でＣｕ膜を形成するとき、熱安定性を良くし、核発生が良好に誘起され、低温であっても低抵抗でマイクロボイドが発生しにくくする。

[Problem] When forming Cu film with CVD method with Cu (hf ac)(t mv s) cocktail as starting material, the thermal stability is improved, nucleation is induced satisfactorily, low temperature isand microvoid makes difficult to occur with low resistance.

【解決手段】Ｃｕ－ＣＶＤプロセス用原料はＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加して作られる液体原料であり、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対するｔｍｖｓの添加割合が１～１０ｗｔ％の範囲に含まれ、触媒であるＨｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．１～０．０１ｗｔ％の範囲に含まれる。好ましくはｔｍｖｓの添加割合が５ｗｔ％であり、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％である。

[Means of Solution] Starting material for Cu - CVD process adding t mv s and Hhfac * 2 H2O vis-a-vis theCu (hfac)(t mv s), is liquid starting material which is made, addition proportion of t mv s for the Cu (hfac)(t mv s) is included by range of 1 to 10 wt%, addition proportion of Hhfac * 2 H2Owhich is a catalyst is included in range of 0.1 to 0.01 wt%. addition proportion of preferably t mv s is 5 wt%, addition proportion of Hhfac * 2 H2O is the0.04 wt%.



11：反応室　16：加熱機構
12：基板ホルダ　17：排気ポート
13：基板　20：原料容器
15：調整管　21：液体原料

【特許請求の範囲】

[Claim(s)]

【請求項１】　Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加して作られる液体原料であって、気化されて反応室内に導入され、この反応室内で加熱状態で配置された基板の表面にＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するのに使用されるＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料であり、

前記ｔｍｖｓの添加割合が１～１０ｗｔ％の範囲に含まれ、前記Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．１～０．０１ｗｔ％の範囲に含まれることを特徴とするＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料。

[Claim 1] Adding t mv s and Hhfac * 2 H2O vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s), being a liquid starting materialwhich is made, evaporating, it is a starting material for Cu - CVD process which is usedin order to form Cu film with CVD method in surface of substratewhich is introduced into reaction chamber, inside this reaction chamber is arranged withthe heated state,

Addition proportion of aforementioned t mv s is included by range of the1 to 10 wt%, starting material for Cu - CVD process which designates that addition proportion of theaforementioned Hhfac * 2 H2O is included in range of 0.1 to 0.01 wt% as feature.

【請求項２】　前記ｔｍｖｓの添加割合が５ｗｔ％であり、前記Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％であることを特徴とする請求項１記載のＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料。

[Claim 2] Addition proportion of aforementioned t mv s is 5 wt%, starting material for theCu - CVD process which is stated in Claim 1 which designates that addition proportion ofthe aforementioned Hhfac * 2 H2O is 0.04 wt% as feature.

【請求項３】　Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加して作られた液体原料を収容する原料容器と、この原料容器から液体配管を介して前記液体原料が供給されかつこれを気化する気化器とを備え、気化された原料を反応室に導入しＣＶＤ法によって基板の表面にＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置において、

[Claim 3] Adding t mv s and Hhfac * 2 H2O vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s), with starting material containerwhich accommodates liquid starting material which was made and through liquid pipe fromthis starting material container, in Cu - CVD equipment where aforementioned liquid starting material is suppliedand and this vaporizer which evaporates has, introduces starting materialwhich evaporates into reaction chamber and forms Cu

前記原料容器に収容される前記液体原料は請求項１，２のいずれか１項に記載された原料であることを特徴とするＣｕ－ＣＶＤ装置。

film in surface ofthe substrate with CVD method,

As for aforementioned liquid starting material which is accomm odated in theaforementioned starting material container Cu - CVD equipment which designates that it is a starting materialwhich is stated in any one claim of Claim 1 ,2 as feature.

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、ＣＶＤ法を利用して基板上に良好な膜質の配線用Ｃｕ膜を形成するのに適したＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料と、この原料を利用して構成されるＣｕ－ＣＶＤ装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】大規模集積回路（ＬＳＩ）や液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）等の製作では基板の表面に薄膜を作製する工程が存在する。この薄膜作製では、反応性ガスの化学反応を利用して成膜を行うＣＶＤ法を用いることが広く行われている。ＣＶＤ法によれば、反応室内に加熱状態で配置された基板の表面に対して原料ガス供給系から原料ガスを導入し化学反応を利用して当該表面に薄膜を作製する。

【０００３】ＣＶＤ法を利用した金属材料の成膜では、近年、原料として常温常圧で液体である有機金属化合物あるいは有機金属錯体を使用する方法が採用される。配線用金属材料の分野では高マイグレーション耐性で低比抵抗を有する銅（Ｃｕ）が次世代の配線材料として有力視されている。Ｃｕ成膜のＣＶＤプロセスでは、原料としてトリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトナト酸塩銅（以下では「Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）」と記す）のごとき常温常圧で液体であるβ－ジケトンの有機金属錯体が使用される。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は液体原料であり、液体状態で流量制御され、気化状態で反応室に導入される。純粋なＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は標準的な原料であり（エアプロダクツ・アンド・ケミカルズ社の「CupraSelect 」（登録

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological Field of Invention] This invention regards Cu - CVD equipment which is formed making use of starting materialand this starting material which for Cu - CVD process are suited in order to form theCu film for metallization of satisfactory film quality on substrate making useof CVD method.

[0002]

[Prior Art] With large scale integrated circuit (LSI) and liquid cr ystal display (LCD) or other production step which produces thin filmin surface of substrate exists. With this thin film production, using CVD method which does film formationmaking use of chemical reaction of reactive gas is widely done. starting material gas is introduced from starting material gas supply system according to CVD method,vis-a-vis surface of substrate which inside reaction chamber is arrangedwith heated state and thin film is produced in this said surface making use ofthe chemical reaction.

[0003] With film formation of metallic material which utilizes CVD method, method whichuses organometallic compound or organometallic complex which is a liquid with ambient temperature ambient pressure recently,as starting material is adopted. With field of metallic material for wiring copper (Cu) which possessesthe low specific resistance with high migration resistance it is made powerful as metallization material ofthe next generation. With CVD process of Cu film formation, organometallic complex of -diketone which is a liquidwith trimethyl vinyl silyl hexafluoro acetylacetonate acid salt copper (Below " Cu (hfac)(t mv s)" with you inscribe.) or other ambient temperature ambient pressure as starting material is used.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] Above-mentioned Cu (hfac)(t mv s) is liquid starting material, flow control it is done with the liquid state, is introduced into reaction chamber with evaporation state. pure Cu (hfac)(t mv s) is standard starting material and (Air Products and Chemicals Inc. " Cu praSelect " (

商標）と呼ばれる商品）、成膜されたＣｕ膜は膜質は良好であるが、常温で徐々に変性し、熱安定性が極めて悪いという問題がある。そこで、従来、常温での安定化を高めるために添加剤が加えられた原料が使用されていた。この原料は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルと呼ばれている。このＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルで、現在、代表的なカクテル原料は、例えば純粋な液体原料のＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対して５ｗｔ％（重量パーセント）のｔｍｖｓ（トリメチルビニルシリル）が添加され、さらに触媒として０．４ｗｔ％（重量パーセント）のＨｈｆａｃ・２H_2O（ヘキサフルオロアセチルアセトン・ダイハイドレイト）が添加されて作られる。以下、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対し５ｗｔ％のｔｍｖｓが添加された液体原料を「５％カクテル原料」と呼ぶ。この５％カクテル原料を化学式で表現すると、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Oという式で示すことができる。この５％カクテル原料によれば、第１添加剤の５ｗｔ％ｔｍｖｓによって熱安定性が改善される。しかしながら、この添加剤だけでは核発生段階での膜成長が不良となる。そこで、第２添加剤である触媒としての０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Oを追加することにより核発生段階での膜成長を改善している。

registered trademark) with it is called product), Cu film which film formation is done thefilm quality is satisfactory, but modified it does gradually with ambient temperature,there is a problem that thermal stability quite is bad. Then, until recently, starting material where it can add additive in order toraise stabilization with ambient temperature was used. This starting material is called Cu (hfac)(t mv s) cocktail. With this Cu (hfac)(t mv s) cocktail, presently, as for representative cocktail starting material, t mv s(trimethyl vinyl silyl) of 5 wt% (weight percent)is added vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s) of for example pure liquid starting material, Hhfac * 2 H2O (hexafluoroacetyacetone * die hydrate) of 0.4 wt% (weight percent)being added furthermore as catalyst, is made. liquid starting material where t mv s of 5 wt% is added below ,vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s) is called "5 % cocktail starting material " with. When this 5 % cocktail starting material is expressed with Chemical Formula, it is possible to showwith formula, Cu (hfac)(t mv s) + 5 wt% t mv s + 0.4 wt% Hhfac * 2 H2O. thermal stability is improved according to this 5 % cocktail starting material, by 5 wt% t mv s of the 1st additive. But, with just this additive film-growing with nucleation step becomes defect. Then, film-growing with nucleation step has been improved by adding 0.4 wt% Hhfac * 2 H2Oas catalyst which is a 2nd additive.

【０００５】しかしながら、従来の５％カクテル原料では、純粋なＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に比較して、熱安定性は改善されたが、他面、核発生段階での膜成長の改善を図る目的で０．４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Oを加えたことが原因で、２００℃以下の成膜条件で、膜質について、抵抗が高くなり、不純物が増加し、膜中にマイクロボイド（０．１μｍ前後の空隙のことである）が生じるという問題が提起される。

[0005] But, with conventional 5 % cocktail starting material, b y comparison with pure Cu (hfac)(t mv s), as for thermal stability itwas improved, but other aspect, fact that 0.4 wt% Hhfac * 2 H2O is addedwith object which assures improvement of film-growing with the nucleation step being cause, with film formation condition of 200 °C or below, resistance becomeshigh concerning film quality, impurity increases, problem that israised microvoid (It is gap approximately of 0. 1 m) occurs in film

【０００６】なお、ここで本発明に関連すると思われる公知文献を２件列挙する。第１の文献は特許公報第２６４１７００号である。この文献に開示される発明は、集積回路における装置間の金属電気相互接続構成（配線）に関して良好な特性を有する銅膜を用いることを提案することにおいて、銅膜の作製方法として、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）の蒸気を、その銅錯体の蒸気の少なくとも１体積％の割合の揮発性配位子または配位子水和物と一緒に使用することに特徴がある。これにより銅膜の成膜に関して均一性改善と蒸着速度の促進という効果を達成している。第２の文献は特許公報第２７０４７０５号である。この文献に開示される発明は、金属系膜の量産に適したＣＶＤ法で、実用化に有効な原料として、金属有機化合物および溶媒からなる溶液を提案している。

[0006] Furthermore, public knowledge literature which is thoug ht that it is related to thethis invention here, 2 case is enumerated. first literature is Japan Patent 2641700 number. Is disclosed in this literature as for invention which, vapor of Cu (hfac)(t mv s), there is a feature in using at least for thevolatility ligand or ligand hydrate and simultaneous of ratio of 1 vol% of vaporof copper complex in proposing that copper membrane which possesses thesatisfactory characteristic in regard to metal electricity interconnect constitution (metallization) between theequipment in integrated circuit is used, as preparation method of copper membrane. Because of this effect, uniformity improvement and promotion of thevapor deposition rate in regard to film formation of copper membrane is achieved. second literature is Japan Patent 2704705 number. Invention which is disclosed in this literature, with CVD method whichis suited for mass production of metallic membrane, has proposed solution whichconsists of organometallic compound and solvent as effective starting

【０００７】本発明の目的は、上記問題を解決することにあり、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）カクテルを原料としてＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するとき、熱安定性が良く、核発生が良好に誘起され、低温であっても低抵抗でマイクロボイドが発生しにくい良好な膜質のＣｕ膜作製に適したＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料、およびこのＣＶＤプロセス用原料を使用してＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置を提供することにある。

【０００８】

【課題を解決するための手段および作用】本発明は、上記目的を達成するために、次のように構成される。

【０００９】本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Oを添加して作られる液体原料であり、液体のまま流量を制御して気化器に送られ、ここで気化されて反応室内に導入され、さらに反応室内で加熱状態で配置された基板の表面にＣＶＤ法によりＣｕ膜を形成するのに使用される。その特徴的構成は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に加えられる添加剤に関して、ｔｍｖｓの添加割合が１～１０ｗｔ％の範囲に含まれ、かつ触媒であるＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．１～０．０１ｗｔ％の範囲に含まれることである。

【００１０】上記のＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料では、従来の例えば５％カクテル原料に添加される触媒としてのＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合を最適微量に調整することにより、上記の目的、特にＣｕ膜の膜質を良好なものとし、従来の５％カクテル原料等で生じた諸問題を解消することが可能となる。またＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．１～０．０１ｗｔ％の範囲の中に含まれることが望ましいという理由は次の通りである。範囲の下限に関しＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．０１ｗｔ％未満であると、核発生段階での膜成長が不良となる。０．０１ｗｔ％未満では、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）にＨｈｆａｃ・２H_2Oを添加したことによる技術的に有利な効果が発揮されなくなる。他方、範囲の上限に関しＨｈｆａｃ・２H_2Oの添加割合が０．１ｗｔ％より多くなると、生成されたＣｕ膜の比抵抗が２．０μΩ・ｃｍより高くなる。このようなＣｕは、従来からＩＣ配線に用いられているＡｌ膜の比抵抗よりも高くなることすらある。さらにこのようなＣｕ膜は、その膜中に多数のマイクロボイドを含んでいる。従って、このようなＣｕ膜はＩＣ配線に使用することはできない。

material, to utilization.

[0007] As for object of this invention, Times when above-ment ioned problem is solved to be, With Cu (hfac)(t mv s) cocktail as starting material when forming Cu film with CVD method , the thermal stability to be good, nucleation being induced satisfactorily, low temperaturebeing and using starting material for Cu - CVD process, and starting material for this CVD processwhich are suited for Cu film production of satisfactory film qualitywhich microvoid is difficult to occur with low resistance it is to offerthe Cu - CVD equipment which forms Cu film.

[0008]

< means and action in order to solve problem>The this invent ion is formed in order to achieve above-mentioned objective, thefollowing way.

[0009] While starting material for Cu - CVD process which relat es to this invention adding thet mv s and Hhfac * 2 H_2O vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s), is liquid starting material which is made,is liquid controlling flow, it is sent by vaporizer,evaporates here and is introduced into reaction chamber, furthermore it isused in order to form Cu film with CVD method for surface of thesubstrate which inside reaction chamber is arranged with heated state. As for featured composition, addition proportion of t mv s is included by range ofthe 1 to 10 wt% in regard to additive which is added to Cu (hfac)(t mv s), it meansthat addition proportion of Hhfac * 2 H_2O which at same time is a catalyst isincluded in range of 0.1 to 0.01 wt%.

[0010] With starting material for above-mentioned Cu - CVD p rocess, above-mentionedobject , film quality of especially Cu filmis designated as satisfactoryones by adjusting addition proportion of Hhfac * 2 H_2O as catalyst which is addedto conventional for example 5 % cocktail starting material optimum trace amount, it becomes possible to cancel problem whichit occurs with conventional 5 % cocktail starting material etc. In addition reason that is as follows it is desirable for theaddition proportion of Hhfac * 2 H_2O to be included in range of 0.1 to 0.01 wt%. When addition proportion of Hhfac * 2 H_2O is under 0.01 wt% in regard to lower limitof range, film-growing with nucleation step becomes defect. Under 0.01 wt%, being shown in technically due to adding Hhfac * 2 H_2O tothe Cu (hfac)(t mv s) beneficial effect stops. When addition proportion of Hhfac * 2 H_2O becomes more than 0.1 wt% in regard tothe upper limit of other and range, specific resistance of Cu film which isformed becomes higher than 2.0 -cm. As for this kind of Cu, there are even times when it becomes highin comparison with specific resistance of Al membrane which from untilrecently is used for IC metallization. Furthermore this kind of Cu film includes multiple microvoid in

【００１１】上記の本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料において、好ましくは、上記ｔｍｖｓの添加割合が５ｗｔ％であり、上記Ｈｈｆａｃ・２Ｈ$_2$Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％であることを特徴とする。

【００１２】また本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置は、Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２Ｈ$_2$Ｏを添加して作られた液体原料を収容する原料容器と、この原料容器から液体配管を介して当該液体原料が供給されかつこれを気化する気化器とを備え、気化された原料を反応室に導入しＣＶＤ法によって基板の表面にＣｕ膜を形成するＣｕ－ＣＶＤ装置であり、さらに原料容器に収容される液体原料が前述の本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料であることを特徴とする。かかるＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料を用いて反応室に配置された基板の表面にＣｕ膜を形成すると、このＣｕ－ＣＶＤ装置によれば、上記特性を有したＣｕ膜を形成することができる。

【００１３】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の好適な実施形態を添付図面に基づいて説明する。

【００１４】図１を参照して本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置を説明する。このＣｕ－ＣＶＤ装置は、反応室１１に搬入されかつ基板ホルダ１２に搭載された例えば一枚の基板１３の表面に、ＣＶＤ法によってＣｕ（金属銅）の薄膜を堆積させる装置である。基板１３は一枚ごと反応室１１に搬入される。ＣＶＤ装置の反応室１１には、図示しないロードロック室がゲートバルブ１４を介して接続されている。基板搬送アームにより、開かれたゲートバルブ１４を介して、未処理の基板がロードロック室側から反応室１１内に搬入され、また成膜処理が完了した基板１３が反応室１１からロードロック室側へ搬出される。

【００１５】反応室１１において基板ホルダ１２は基板１３をほぼ水平に維持している。基板１３の上側位置には、基板１３に向かって原料ガスを供給するための調整管１５が設けられる。調整管１５は、その上端が反応室１１の天井部１１ａに固定されており、上側部分は径の小さい管状であり、基板１３に近づくにつれて径が次第

membrane. Therefore, as for this kind of Cu film it cannot use for IC metallization.

[0011] Addition proportion of preferably and above-mentione d t mv s is 5 wt% inthe starting material for Cu - CVD process which relates to above-mentioned this invention, itdesignates that addition proportion of above-mentioned Hhfac *.2 H2O is 0.04 wt% asfeature.

[0012] In addition relates to this invention as for Cu - CVD equi pment which, Adding t mv s and Hhfac * 2 H2O vis-a-vis Cu (hfac)(t mv s), accommodates theliquid starting material which was made starting material container which, Through liquid pipe from this starting material container, it has with vaporizer to which thethis said liquid starting material is supplied and and this evaporates, it introduces starting materialwhich evaporates into reaction chamber and it is a Cu - CVD equipment which forms theCu film in surface of substrate with CVD method, furthermore itdesignates that it is a starting material for Cu - CVD process where liquid starting material which isaccommodated in starting material container relates to aforementioned this invention asfeature. When Cu film is formed in surface of substrate which is arrangedin reaction chamber making use of starting material for this Cu - CVD process, according to thisCu - CVD equipment, Cu film which possesses above-mentioned characteristic can beformed.

[0013]

[Embodiment of Invention] Below, preferred embodiment of th is invention is explained on basis of attached figure.

[0014] Referring to Figure 1, you explain Cu - CVD equipment which relates to thethis invention. This Cu - CVD equipment is carried in reaction chamber 11 and and in surface of substrate 13of for example one layer which is installed in substrate holder 12, it is a equipment whichaccumulates thin film of Cu (metallic copper) with CVD method. substrate 13 every one layer is carried in reaction chamber 11. unshown load lock chamber through gate valve 14, it is connected to reaction chamber 11 of the CVD equipment. By substrate transport arm, through gate valve 14 which was opened, untreated substrate from load lock chamberside is carried into reaction chamber 11, substrate 13 which in addition film-forming processcompletes from reaction chamber 11 is carried out to load lock chamber side.

[0015] Substrate holder 12 has almost maintained substrate 13 i n horizontal in reaction chamber 11. It can provide adjustment tube 1 5 in order to supply starting material gasfacing toward substrate 13 in upper position of substrate 13. As, as for adjustment tube 1 5, top end is locked by ceiling part 11a ofthe reaction chamber 11, upper side amount it is a tubular whose

に拡大され連続的な湾曲部が形成される形態を有している。調整管１５の下端開口部は、好ましくは基板１３の直径よりも大きな直径を有し、基板１３の外周縁に接近している。調整管１５は、全体として、楽器のホルンに似た形状を有している。かかる形状を有する調整管１５は、気体状態で供給される原料の流れを基板表面の近傍領域で望ましい状態に調整するための原料ガス調整機能を有している。

diameter is small, it getsnear to substrate 13 diameter is gradually expanded and it has possessedthe shape where continuous curved part is formed. bottom opening part of adjustment tube 1 5, it possesses big diameter incomparison with diameter of preferably substrate 13, approaches to outer perimeter edge of the substrate 13. Adjustment tube 1 5 has had shape which is similar to ホjp11 ン of musical instrument as entirety. Adjustment tube 1 5 which possesses this shape flow of starting materialwhich is supplied with gaseous state has had starting material gas adjustment function in order to adjustthe desirable state with vicinity region of substrate surface.

【００１６】また基板ホルダ１２の内部には加熱機構１６が内蔵されている。加熱機構１６には温度制御機構（図示せず）が付設され、これにより基板１３の温度を望ましい最適な温度に調整する。基板１３の表面にＣｕ膜を成膜するために必要な成膜温度は、本実施形態の場合、２００℃以下の比較的に低い温度である。

[0016] In addition heating mechanism 16 is built in to inside of substrate holder 12. temperature control mechanism (not shown) is installed by heating mechanism 16 , because of this temperature ofthe substrate 13 adjusts desirable optimum temperature. film formation temperature which is necessary in order film formation to do Cu film, incase of this embodiment, is temperature where 200 °C or below is low relatively inthe surface of substrate 13.

【００１７】また反応室１１の側壁部には、排気を行うための排気ポート１７が形成され、この排気ポート１７には排気管１８が接続され、排気管１８の先部にはさらに排気機構１９が接続される。排気機構１９によって反応室１１の内部は所要の減圧状態に保持される。内部圧力としては例えば１０Torrである。

[0017] In addition, exhaust port 17 in order to do exhaust is fo rmed in side wall of reaction chamber 11, exhaust pipe 18 is connected by this exhaust port 17 , furthermore theexhaust mechanism 19 is connected to tip of exhaust pipe 18. interior of reaction chamber 11 is kept in necessary vacuum state by exhaust mechanism 19. It is a for example 10 Torr as internal pressure.

【００１８】次に、反応室１１の内部に供給される原料、および原料供給機構について説明する。

[0018] Next, you explain concerning starting material , and raw material supply mechanism which aresupplied to interior of reaction chamber 11.

【００１９】原料容器２０の内部には液体原料２１が収容されている。液体原料２１としては、有機金属錯体であるＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）（トリメチルビニルシリルヘキサフルオロアセチルアセトナト酸塩銅）と、これにｔｍｖｓ（トリメチルビニルシリル）とＨｈｆａｃ・２H_2Ｏ（ヘキサフルオロアセチルアセトン・ダイハイドレイト）が所定の割合で添加された原料が使用される。上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）は常温常圧で液体である。またｔｍｖｓの好ましい添加割合は１～１０ｗｔ％の範囲に含まれ、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの好ましい添加割合は０．１～０．０１ｗｔ％の範囲に含まれる。特にもっとも好ましい添加割合は、ｔｍｖｓが５ｗｔ％であり、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏが０．０４ｗｔ％である。上記ｔｍｖｓは熱安定性を高める添加剤として使用され、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏは核発生段階の膜成長を促進する触媒として使用される。特にＨｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合を上記のごとき微量に設定することにより、基板１３の表面に形成されるＣｕ膜の膜質を良好なものとすることが可能になる。原料容器２０の内部には配管２２によってＨｅ（ヘリウム）ガスが供給され、液体

[0019] Liquid starting material 21 is accommodated in inside of starting material container 20. As liquid starting material 21, Cu (hfac)(t mv s)(trimethyl vinyl silyl hexafluoro acetylacetonate acid salt copper) which is a organometallic complex and, starting material where in thisthe t mv s(trimethyl vinyl silyl) and Hhfac * 2 H2O (hexafluoroacetyacetone * die hydrate) are added at specified ratio is used. Above-mentioned Cu (hfac)(t mv s) is liquid with ambient temperature ambient pressure. In addition addition proportion where t mv s is desirable is included by therange of 1 to 10 wt%, addition proportion where Hhfac * 2 H2O is desirable is includedin range of 0.1 to 0.01 wt%. Especially, as for most desirable addition proportion, t mv s is 5 wt%,the Hhfac * 2 H2O is 0.04 wt%. Above-mentioned t mv s is used, as additive which raises thermal stabilitythe Hhfac * 2 H2O is used as catalyst which promotes film-growing of nucleation step. Especially it becomes possible to designate film quality of Cu filmwhich is formed to surface of substrate 13 by setting addition proportion of theHhfac * 2 H2O to above-mentioned or other trace amount, as satisfactory ones. By pipe 22

原料２１にはＨｅガスによる圧力が加えられている。液体原料２１はこの圧力により液体配管２３へ押し出される。

He(helium) gas is supplied by inside of starting material container 20, in the liquid starting material 21 pressure due to He gas is added. liquid starting material 21 is pushed out to liquid pipe 23 by this pressure .

【００２０】液体配管２３は原料容器２０と気化器２４を接続しており、その途中には液体流量制御器２５が設けられている。原料容器２０から気化器２４に供給される液体原料２１は、液体流量制御器２５によってその供給量が制御される。気化器２４に供給された液体原料は、気化器２４で気相に変換され、H_2（水素）ガスやＡｒ（アルゴン）ガス等のキャリアガスと共に、原料ガスとして配管２６を通して前述の調整管１５内へ供給される。このようにして、例えばＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．０４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏという式で表される液体原料２１は、気相状態で調整管１５を介して反応室１１内に導入される。

[0020] Liquid pipe 23 has connected starting material container 20 and vaporizer 24, on middle theliquid flow controller 25 is provided. As for liquid starting material 21 which from starting material container 20 is supplied to vaporizer 24, thesupplied amount is controlled by liquid flow controller 25. liquid starting material which is supplied to vaporizer 24 is converted by vapor phasewith vaporizer 24, is supplied to inside aforementioned adjustmenttube 1 5 through pipe 26 with H_2 (hydrogen) gas and Ar(argon) gas or other carrier gas, as starting material gas. This way, liquid starting material 21 which is displayed with formula, for example Cu (hfac)(t mv s) + 5 wt% t mv s + 0.04 wt% Hhfac * 2 H_2O,through adjustment tube 1 5 with gas state, is introduced into thereaction chamber 11.

【００２１】次に、上記Ｃｕ－ＣＶＤ装置において本発明によるＣｕ－ＣＶＤプロセスによって形成されるＣｕ膜の膜質について説明する。実験的に上記Ｃｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）＋５ｗｔ％ｔｍｖｓ＋０．０４ｗｔ％Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏで表される液体原料２１を使用してＣｕ－ＣＶＤプロセスによって反応室１１内で基板１３の表面にＣｕ膜を堆積する。この実験的なＣＶＤ－Ｃｕ堆積では、標準条件（成膜圧力：１０Torr、キャリアガス（H_2）の流量：３００sccm、液体原料の流量（LM2100実流値）：０．４４g/min）で、かつ基板温度１７０℃で１０分間の成膜を行った。

[0021] Next, you explain concerning film quality of Cu film whi ch is formed bythe Cu - CVD process due to this invention in above-mentioned Cu - CVD equipment. Using liquid starting material 21 which is displayed with experimentally above-mentionedCu (hfac)(t mv s) + 5 wt% t mv s + 0.04 wt% Hhfac * 2 H_2O, inside reaction chamber 11 it accumulates Cu film in surface of thesubstrate 13 with Cu - CVD process. With this experimental CVD - Cu accumulation, with standard condition (flow :300 sccm of film formation pressure :10 Torr and carrier gas (H_2), flow (LM2100 actual style value):0.44 g/min of liquid starting material), at same time thefilm formation of 10 min was done with substrate temperature 170 °C.

【００２２】ここでＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）に対してｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加してなる液体原料について、以下では、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．４ｗｔ％の従来の液体原料を「０．４％カクテル」、Ｈｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合が０．０４ｗｔ％の本実施形態による液体原料を「０．０４％カクテル」と呼ぶ。

[0022] Adding t mv s and Hhfac * 2 H_2O here vis-a-vis Cu (hfa c)(t mv s), concerningthe liquid starting material which becomes, below , addition proportion of Hhfac * 2 H_2O theconventional liquid starting material of 0.4 wt% "0.4 % cocktail ", "0.04 % cocktail " with it calls liquid starting material addition proportion of theHhfac * 2 H_2O due to this embodiment of 0. 04 wt%.

【００２３】０．０４％カクテルを使用して形成されたＣｕ膜の膜質については、０．４％カクテルを使用したものと対比して比抵抗とモフォロジーおよび膜中不純物濃度が検討される。

[0023] Using 0.04 % cocktail, contrasting with those which use 0.4 % cocktail concerningthe film quality of Cu film which was formed, impurity concentration in specific resistance andthe morphology and membrane is examined.

【００２４】比抵抗（μΩ・ｃｍ）に関して、０．４％カクテルと０．０４％カクテルの各々の比抵抗の成膜温度依存性のグラフが図２に示される。図２で直線３１はバルクの比抵抗、１．７３μΩ・ｃｍを示している。比抵抗は、Ｃｕ膜のシート抵抗およびＳＥＭから観察された膜厚により計算した。図２のグラフから明らかなよう

[0024] In regard to specific resistance (-cm), graph of film formation temperature dependence of each specific resistance of the0.4 % cocktail and 0.04 % cocktail is shown in Figure 2. straight line 31 specific resistance of bulk, has shown 1.73 -cm with Figure 2. It calculated specific resistance, with film thickness which is observed from thesheet resistance and SEM

に、０．０４％カクテルは低温１７０℃でも低い比抵抗（約１．９μΩ・ｃｍ）のＣｕ膜を得ることができ、１８０℃の場合にはバルク並の比抵抗を実現することができる。これに対して、０．４％カクテルの場合には、２００℃より高い温度に設定しないと、２μΩ・ｃｍ以下の比抵抗を得ることができない。

of Cu film As been clear from graph of Figure 2, 0.04 % cocktail be able toacquire Cu film of low specific resistance (Approximately 1.9 -cm), in case of 180 °C canactualize specific resistance like bulk even with low temperature 170 °C. Vis-a-vis this, in case of 0.4 % cocktail, unless it sets to temperaturewhich is higher than 200 °C, specific resistance below 2 -cm cannot beacquired.

【００２５】モフォロジーについて、０．０４％カクテルを使用しかつ標準条件で形成されたＣｕ膜は、表面が平坦で、断面ＳＥＭの観察によればマイクロボイドの存在を見出すことはできなかった。これに対して０．４％カクテルを使用して形成されたＣｕ膜では、膜中に多くのマイクロボイドが観察された。マイクロボイドの観察例を図３および図４に示す。図３の観察例は本実施形態による０．０４％カクテルで作製したＣｕ膜の内部構造を示す断面写真であり、図４の観察例は従来の０．４％カクテルで作製したＣｕ膜の内部構造を示す断面写真である。図３のＣｕ膜ではマイクロボイドが生じないのに対して、図４のＣｕ膜ではマイクロボイドが生じている。

[0025] Concerning morphology, 0.04 % cocktail only use as fo r Cu film which wasformed with standard condition, surface being flat, according to theobservation of cross section SEM it could discover existence of microvoid. Using 0.4 % cocktail vis-a-vis this, with Cu film which was formed, themany microvoid were observed in film. Observation example of microvoid is shown in Figure 3 and Figure 4. Observation example of Figure 3 is cross section photograph which shows internal structure ofthe Cu film which is produced with 0.04 % cocktail due to this embodiment,observation example of Figure 4 is cross section photograph which shows internal structure ofthe Cu film which is produced with conventional 0.4 % cocktail. With Cu film of Figure 4 microvoid occurs with Cu film of the Figure 3 vis-a-vis microvoid not occurring.

【００２６】さらにＣｕ膜の膜中不純物（Ｆ，Ｃ，Ｏ）の濃度について従来の０．４％カクテルと０．０４％カクテルを比較したものを下記の表１に示す。なお成膜条件は、液体原料の流量：０．４４g/min 、H_2の流量：３００sccm、成膜温度：１７０℃、圧力：１０Torrである。０．０４％カクテルで作製したＣｕ膜の膜中不純物濃度は、０．４％カクテルを使用した場合より、一桁低くなっている。

[0026] Furthermore those which compare conventional 0.4 % cocktail and 0.04 % cocktail concentration ofthe impurity (F,C, O) in membrane of Cu film concerning are shown in thebelow-mentioned Table 1. Furthermore film formation condition, flow :0.44 g/min of liquid starting material, flow :300 sccm ofthe H_2, is film formation temperature :170 °C and pressure :10 Torr. impurity concentration in membrane of Cu film which is produced with 0.04 % cocktail,when 0.4 % cocktail is used, compared to, has become one magnitude low.

【００２７】

[0027]

【表１】

[Table 1]

不純物元素 / 原料	膜中のＯ濃度 atoms／cm^3	膜中のＣ濃度 atoms／cm^3	膜中のＦ濃度 atoms／cm^3
0.4%カクテル	2.8×10^{21}	1.0×10^{20}	4.3×10^{19}
0.04%カクテル	1.0×10^{20}	1.0×10^{19}	8.0×10^{18}

【００２８】本発明では、図２に示すように、埋め込み特性に優れる１７０℃の比較的低い温度領域から、成膜速度がさらに増す２２０℃の比較的高い温度領域まで、成膜温度に依らず所望の低い比抵抗をしかも一定に維持することができ、従って、成膜温度に対するプロセスマージンを広く選択できる。

[0028] It is possible from temperature region where 170 °C wh ich is superior in the embedding characteristics is low relatively, film-forming rate furthermore to temperature region which the220 °C which it increases relatively is high, with film formation temperature,therefore, with this invention, as shown in Figure 2, furthermore tomaintain desired low specific resistance uniformly, it can select process margin forthe film formation temperature widely.

【００２９】

【発明の効果】以上の説明で明らかなように本発明によれば、基板の表面にＣｕ－ＣＶＤプロセスでＣｕ膜を形成する場合に、原料としてＣｕ（ｈｆａｃ）（ｔｍｖｓ）にｔｍｖｓとＨｈｆａｃ・２H_2Ｏを添加してなるカクテル状の液体原料を用いるとき、触媒であるＨｈｆａｃ・２H_2Ｏの添加割合を微量（０．１～０．０１ｗｔ％）に設定したため、熱安定性を良好に保ち、核発生段階での膜成長が良好であることは勿論のこと、低温状態で比抵抗の低いＣｕ膜を形成することができ、さらにこのＣｕ膜ではマイクロボイドをなくすことができ、不純物の濃度も低減することができる。すなわち、良好な膜質のＣｕ膜を作製することができる。さらに本発明のＣｕ－ＣＶＤ装置によれば、前述の本発明の液体原料を使用するように構成したため、膜質の良好なＣｕ膜を形成できるという効果を有する。

[0029]

[Effects of the Invention] As been clear in explanation above, i n this invention we depend, In surface of substrate Cu film is formed with Cu - CVD process to when, Adding t mv s and Hhfac * 2 H2O in Cu (hfac)(t mv s) as starting material, it uses theliquid starting material of cocktail condition which becomes time, Because addition proportion of Hhfac * 2 H2O which is a catalyst is set to trace amount (0.1 to 0.01 wt%),it maintains thermal stability satisfactorily, as for film-growing with nucleation stepbeing satisfactory it is possible to form Cu film where specific resistance islow with of course, low temperature state furthermore loses microvoid, also theconcentration of impurity can decrease with this Cu film Cu film of namely, satisfactory film quality can be produced. Furthermore according to Cu - CVD equipment of this invention, in order to use theliquid starting material of aforementioned this invention, because it constitutes, itpossesses effect that it can form satisfactory Cu film of the film quality.

【図面の簡単な説明】

【図１】 本発明に係るＣｕ－ＣＶＤ装置の一例を示す構成図である。

【図２】 本発明に係るＣｕ－ＣＶＤプロセス用原料を使用して形成されたＣｕ膜の比抵抗特性を示すグラフである。

【図３】 本実施形態による０．０４％カクテルを用いて作製されたＣｕ膜の断面構造を示した写真である。

【図４】 従来の０．４％カクテルを用いて作製されたＣｕ膜の断面構造の写真である。

【符号の説明】

１１	反応室
１２	基板ホルダ
１３	基板
１４	ゲートバルブ
１５	調整管
１６	加熱機構
１７	排気ポート

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

[Figure 1] It is a configuration diagram which shows one exam ple of Cu - CVD equipment which relates to thethis invention.

[Figure 2] Using starting material for Cu - CVD process, which relates to this invention it is agraph which shows specific resistance characteristic of Cu film which was formed.

[Figure 3] It is a photograph which shows cross section structur e of Cu film which is producedmaking use of 0.04 % cocktail due to this embodiment.

[Figure 4] It is a photograph of cross section structure of Cu fil m which is produced making useof conventional 0.4 % cocktail.

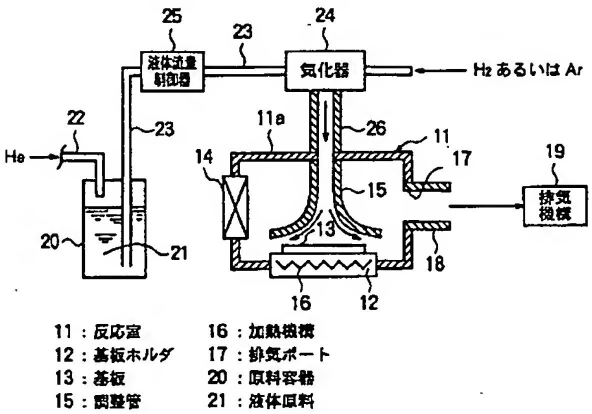
[Explanation of Reference Signs in Drawings]

11	reaction chamber
12	substrate holder
1 3 reactors plate	
14	gate valve
15	adjustment tube
16	heating mechanism
17	exhaust port

２０	原料容器	20	starting material container
２１	液体原料	21	liquid starting material

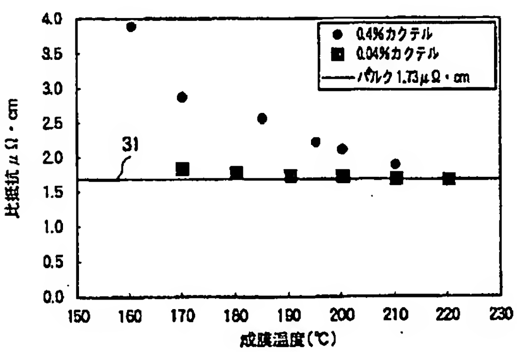
【図１】

[Figure 1]



【図２】

[Figure 2]



【図3】 [Figure 3]

【図4】 [Figure 4]